

~~Hazard pictograms: GHS07 (Corrosive), GHS09 (Explosive), GHS05 (Oxidizing), GHS02 (Flammable liquid), GHS03 (Flammable solid), GHS08 (Explosive), GHS06 (Toxic), GHS09 (Explosive), GHS07 (Corrosive)~~

Handwritten: No No CMF
820401001

RESPONSABLE: _____ DATE: _____

ATTENTION
Présence de NANOMATERIAUX

Technologies

La révolution « Nano »

L'existence de particules ultrafines n'est pas nouvelle. Celles-ci sont présentes depuis toujours dans l'air ambiant, naturellement ou émises par des activités industrielles ou domestiques. La découverte de propriétés physiques et chimiques inattendues des nanomatériaux, souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle supérieure, a conduit à l'essor actuel des nanotechnologies. Des technologies de l'infiniment petit qui se développent aujourd'hui en dehors de toute réglementation spécifique. Des nano-objets et nanomatériaux sont ainsi incorporés dans des produits de consommation courante pour améliorer leurs propriétés ou leur en conférer de nouvelles

(légèreté, souplesse, résistance, absorption des UV, hydrophobie...). Un millier de produits sont déjà sur le marché et l'industrie semble y voir des applications illimitées. Dans le domaine médical, par exemple, les nanotechnologies incarnent la perspective de nouvelles approches thérapeutiques. Mais dans un monde qui scrute l'infiniment petit à la loupe, qu'en est-il de la prévention des risques professionnels ? Comment mettre en place des pratiques sécurisées de travail autour de ces nouveaux produits chimiques et les faire évoluer à mesure de l'avancée des connaissances ? Un défi que les laboratoires de recherche, les universités et l'industrie doivent relever.

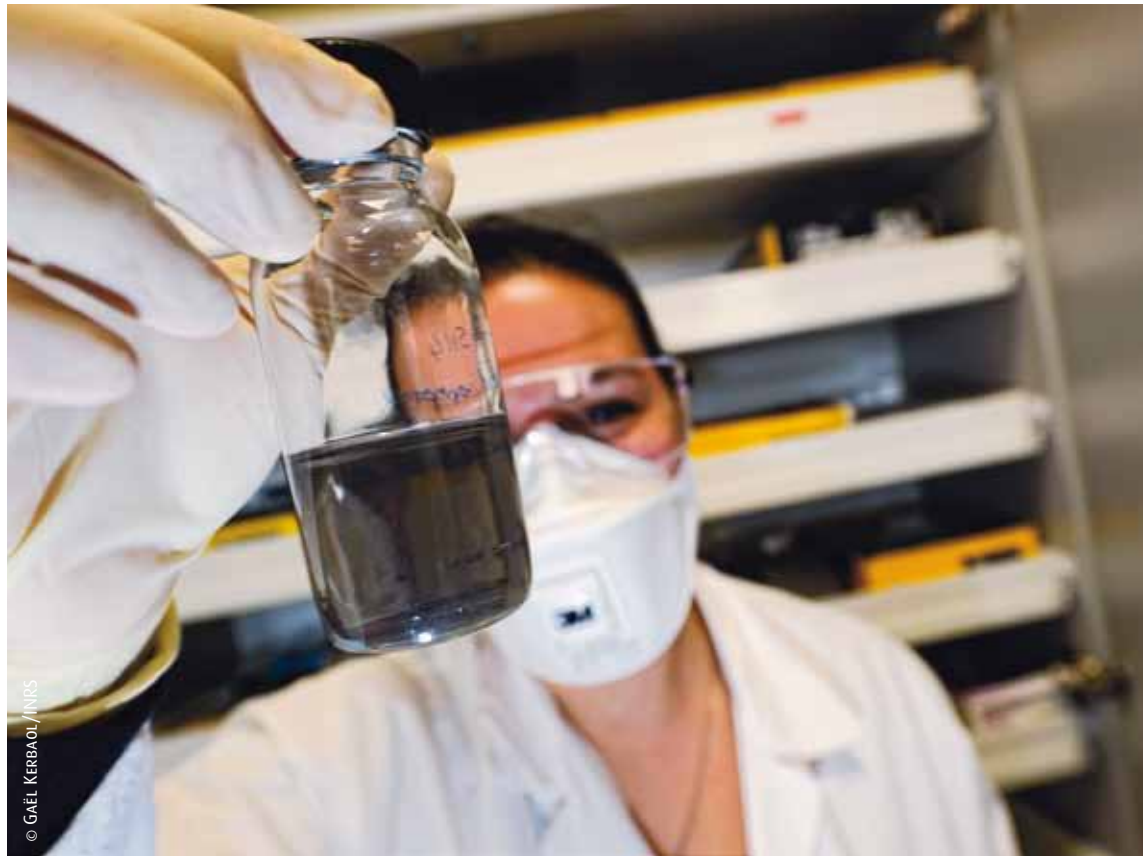
**Dossier réalisé par Grégory Brasseur,
avec Antoine Bondéelle**

À la loupe

Les professionnels face aux incertitudes

L'exposition professionnelle aux nano-objets est bien réelle. Face au manque de connaissance avérée des dangers pour la santé et des niveaux d'exposition professionnelle, ainsi qu'à la difficulté de réaliser une évaluation quantitative des risques, une approche au cas par cas, basée sur la mise en place de stratégies de prévention adaptées, est requise.

Dans les laboratoires de recherche comme sur certains sites industriels, des travailleurs pourraient être exposés à des risques nouveaux et méconnus.



Informatique, médecine, énergies renouvelables, aéronautique, cosmétique, agroalimentaire... Rien ne semble pouvoir mettre un frein à la fabrication et à l'utilisation galopantes des nanotechnologies. La révolution industrielle en cours touche une diversité de secteurs qui semble sans limite : dioxyde de titane dans les bétons afin de leur apporter des propriétés autonettoyantes et anti-pollution, fumées de silice dans les pneumatiques pour leur conférer une meilleure résistance au roulement, nanotubes de carbone dans les équipements sportifs afin d'accroître leur légèreté et leur

résistance... Chaque nouveau véhicule automobile construit comprendrait en moyenne 10 kg de nanoparticules. Des développements qui se multiplient sans qu'aucune réglementation spécifique soit appliquée et qui suscitent autant d'espoir que de craintes.

Dans les laboratoires de recherche comme sur certains sites industriels, où la production de différents nanomatériaux se chiffre d'ores et déjà en dizaines de milliers de tonnes par an (noir de carbone, alumine, dioxyde de titane...), les travailleurs pourraient être exposés à des risques nouveaux et mécon-

nus. D'après une étude de l'INRS menée en 2007, la seule production industrielle de nanopoudres concernerait de 2000 à 4000 personnes en France (hors entreprises sous-traitantes). Un chiffre qui sous-estime très certainement la population exposée en entreprise et ne prend pas en compte les chercheurs et universitaires. Des salariés tous confrontés au monde de l'infiniment petit, celui de l'invisible... « *Le nanomètre équivaut à un milliardième de mètre soit 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain. Il est au mètre ce que le pamplemousse est à la terre,* précise Myriam Ricaud, ingénieur

Agenda

- **Colloque AISS** « Nanotechnologies – perspectives et risques professionnel. Un défi pour la prévention ». Les 4 et 5 octobre 2010 à Lucerne, en Suisse.
- **Les journées de la recherche de l'INRS 2011.** « Risques liés aux nanoparticules et nanomatériaux », du 5 au 7 avril 2011, à Nancy, France.

chimiste au département Expertise et conseil technique de l'INRS. *Les nanomatériaux sont de nouveaux produits chimiques promus à de multiples applications industrielles et dont les propriétés toxicologiques et physicochimiques sont totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle supérieure.* »

Des débats animés

C'est d'ailleurs avec la volonté d'informer, d'écouter et de rendre compte que des débats publics ont été organisés en 2009 sur l'ensemble du territoire français, sous l'impulsion de sept ministères. Mais plutôt qu'une confrontation d'idées autour des enjeux, des promesses et des dangers des nanotechnologies, c'est un véritable affrontement entre partisans et opposants du nanomonde qui a eu lieu. À l'heure où le plan gouvernemental Nano-Innov, lancé au printemps 2009, incite les entreprises françaises à prendre le virage des nano-

technologies, les interrogations et controverses se succèdent. La situation des travailleurs exposés est l'une des préoccupations majeures. « En termes d'exposition professionnelle, il faut distinguer

mécaniques...) dont la finalité n'est pas la production de nano-objets mais dont la mise en œuvre en génère. On parle alors de particules ultrafines », poursuit Myriam Ricaud. La difficulté, lorsque l'on

au département Métrologie des polluants de l'INRS. *Il serait aujourd'hui nécessaire de mettre en place des lieux d'échanges pour s'accorder sur les instruments à utiliser, la façon de réaliser les mesures et d'exprimer les résultats.* » Par ailleurs, les données toxicologiques sur les nano-objets sont encore parcellaires. En revanche, il est toujours possible sur les lieux de travail d'évaluer différents facteurs qui peuvent contribuer au risque: les quantités de produits manipulés, l'état dans lequel ils se trouvent (poudre, suspension liquide, gel, pastille...), la capacité qu'ont les produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail, la durée et la fréquence des travaux, etc.

Les termes employés dans l'univers « nano »

On appelle nano-objets des matériaux produits intentionnellement dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, soit entre 1 et 100 nanomètres. Il en existe trois catégories: les nanofeuillets (nanoplates, nanoplaquettes...), les nanofibres (nanotubes, nanobatônnets...) et les nanoparticules. Ils se présentent sous forme individuelle ou agglomérée et peuvent être utilisés soit en tant que tels soit pour élaborer de nouveaux matériaux auxquels ils confèrent des propriétés spécifiques liées à la dimension nanométrique: les nanomatériaux. Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement pluridisciplinaire qui implique la fabrication de nouveaux matériaux à partir de techniques permettant de structurer la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

les situations liées à la fabrication ou l'utilisation intentionnelle de nano-objets et nanomatériaux, de l'exposition liée à des procédés (thermiques,

évoque les nanoparticules, est que l'on est confronté à un bruit de fond naturel très important. Procéder à une évaluation quantitative des risques est difficile. « Il n'existe pas, au niveau international, de méthode de mesure stabilisée qui fasse consensus pour caractériser l'exposition professionnelle autour d'opérations mettant en œuvre des nanoparticules, explique Olivier Witschger, chercheur

Pas de nano-objet générique

Face à ces nouveaux produits chimiques, les règles générales de prévention du risque chimique s'appliquent en vue de réduire les expositions au niveau le plus bas possible. Lors de la mise en place de pratiques sécurisées de travail, il est nécessaire de porter une attention particulière aux nanoparticules pour lesquelles les premières recherches démontrent des effets toxiques, notamment chez l'animal (c'est le cas par exemple des nanotubes de carbone) et de faire évoluer ces pratiques au fur et à mesure de l'acquisition de connaissances. « On ne peut, dans le domaine des nanomatériaux,

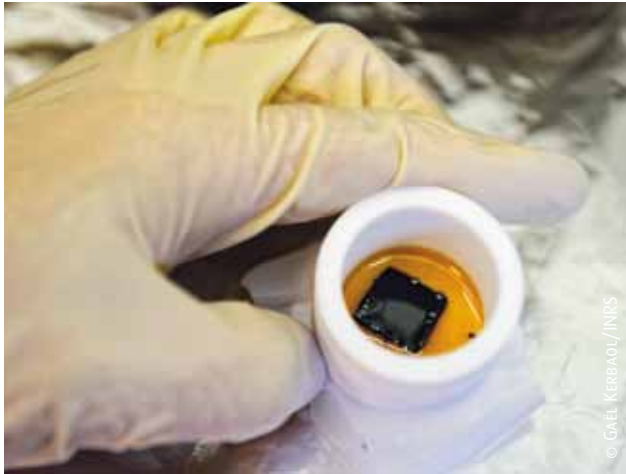
Le gouvernement, à travers le plan Nano-Innov, incite les entreprises françaises à prendre le virage des nanotechnologies alors que de nombreuses interrogations demeurent.



© GAËL KÉRBAOL/INRS

s'appuyer sur des généralités. Il faut examiner les produits au cas par cas, les nano-objets ayant chacun des propriétés physicochimiques et des caractéristiques dimensionnelles

propres », expliquait Martin Guespereau, directeur général de l'Afsset, lors de la remise, en mars 2010, d'un avis sur « les risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et dans l'environnement ». Pas de nano-objet générique donc, mais une hypothèse minimale à appliquer : celle qui consiste à se dire que, lorsque des données sont disponibles pour des objets de taille micrométrique (ou supérieure), les objets nanométriques de même nature chimique présentent au moins la même toxicité et sont peut-être plus dangereux. Il importe ainsi de mettre en place dans les entreprises et les laboratoires de recherche une politique de prévention des risques au cas par cas, basée sur la taille et la nature chimique de la substance, ainsi que sur ses propriétés spécifiques (morphologie, surface spécifique, degré d'agglomération...). En premier lieu, la démarche doit s'attacher à substituer ou agir sur le procédé en privilégiant par exemple les méthodes de fabrication en phase liquide, au détriment des techniques en phase vapeur et des méthodes mécaniques. Le travail en vase clos, pour isoler



La synthèse de nanomatériaux est généralement suivie d'une phase de mise en forme. Ici, une membrane contenant des nanotubes de carbone utilisée pour des applications en filtration de fluides.

les procédés de fabrication et d'utilisation, le captage des polluants à la source (boîtes à gants, sorbonnes, ventilation par extraction localisée...), la filtration de l'air des lieux de travail avec des filtres à air à très haute efficacité, l'application de mesures organisationnelles (en particulier pour le stockage des produits et le traitement des déchets), le respect des règles d'hygiène, la formation et l'information des salariés et, en dernier recours, le port d'équipements de protection individuelle adaptés, viennent compléter le dispositif.

Des conséquences à plusieurs niveaux

Les principaux risques pour la santé sont liés à l'inhalation ou à l'ingestion des nano-objets qui, une fois dans l'organisme, pourraient, compte tenu de leur taille, franchir les barrières biologiques et migrer dans l'ensemble de l'organisme. La pénétration transcutanée doit également faire l'objet d'études approfondies. En matière de surveillance médicale, il est impératif d'assurer une traçabilité des expositions, c'est-à-dire de noter et de conserver toutes les informations relatives à l'exposi-

tion des salariés : type de nanoparticules manipulées, quantités en jeu, opérations et tâches effectuées, moyens de prévention...

Par ailleurs, si, dans tous les environnements mettant en œuvre des nanomatériaux (entreprises, laboratoires de recherche, universités...), il est nécessaire d'instaurer des mesures spécifiques de prévention des risques, chacun d'entre nous est concerné en

tant que consommateur. Le 24 mars 2009, le règlement « Cosmétiques » a rendu obligatoire la mention sur l'étiquetage de la présence de nano-objets dans les cosmétiques. Une première. Le poids des nanotechnologies dans des applications concernant des produits de consommation courante soulève également des questions en termes de devenir de ces objets, de cycle de vie des matériaux et d'impact sur l'environnement.

G. B.

Pour en savoir plus

Brochures

- ED 6064. *Nanomatériaux : risques pour la santé et mesures de prévention*, INRS.
- ED 6050. *Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention*, INRS.
- PR 40. *La prévention à l'épreuve de l'incertitude. L'exemple de la précaution à l'égard des nanoparticules*, document tiré de la revue *Hygiène et Sécurité du Travail*, INRS.

À consulter et à télécharger sur www.inrs.fr.

Notes documentaires

- ND 2286. *Nanotubes de carbones : quels risques, quelle prévention ?*, INRS.
- ND 2288. *La filtration des nanoparticules : un problème de taille*, INRS.
- ND 2277. *Production et utilisation industrielle de particules nanostructurées*, INRS.

À consulter et à télécharger sur www.inrs.fr.

Web

- Dossier nanomatériaux
- À consulter sur www.inrs.fr.

Rapport

- Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et l'environnement, Rapport d'expertise collective, mars 2010, Afsset.

À consulter et à télécharger sur www.afsset.fr.

Collecte d'informations Premier recensement en Alsace-Moselle

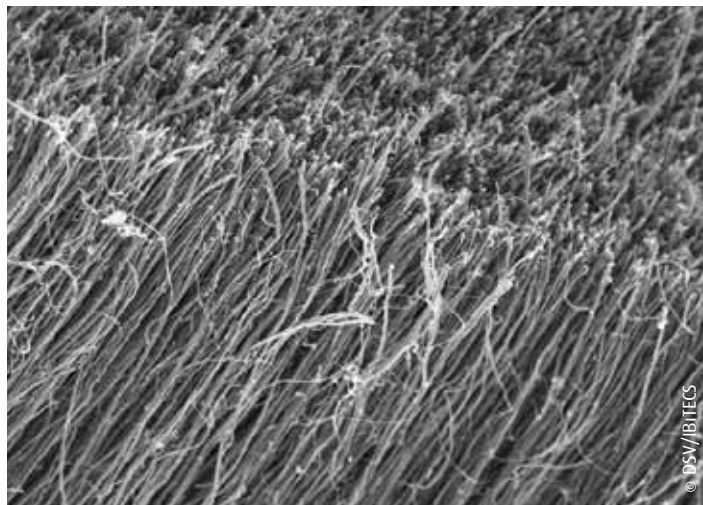
Ingénieur-conseil à la CRAM Alsace-Moselle, Cécile Oillic-Tissier a consacré son mémoire d'agrément à la constitution d'une base de recensement des entreprises régionales produisant ou utilisant des nanomatériaux.

Alignement de nanotubes de carbone multifeuillets observés au microscope électronique à balayage.

Travail & Sécurité. Comment est née l'idée de recenser les entreprises concernées par la mise en œuvre de nanomatériaux en Alsace-Moselle ?

■ **Cécile Oillic-Tissier, ingénieur-conseil.** Je suis partie du constat du manque de connaissances que nous avons des entreprises concernées par la fabrication ou l'utilisation de nano-objets. En effet, il n'existe à ce jour aucune réglementation spécifique. Ni l'étiquetage ni la

aux effets potentiels de ces nouveaux produits chimiques sur la santé. Nous avons donc enquêté *via* diverses sources d'information en régions : organisations professionnelles, services de santé au travail, pôles de compétitivité, laboratoires universitaires, centres de transfert technologique... Puis, nous avons croisé les éléments recueillis avec des données issues de l'observation de nos services et de la littérature.



fiche de données de sécurité (FDS) ne renseignent sur la présence ou non de particules à l'état nanométrique dans un produit donné, d'où la difficulté à repérer les entreprises et les dangers associés. Et s'il n'existe actuellement pas de maladies professionnelles reconnues en lien direct avec une exposition à des nanomatériaux, un certain nombre de questions se posent, notamment quant

Combien d'entreprises avez-vous repérées et quels sont les secteurs d'activité représentés ?

■ **C. O.-T.** Une première liste de 80 entreprises concernées par la fabrication ou l'utilisation potentielle de nanomatériaux a été dressée. Nous avons ensuite affiné ce résultat avec des entretiens téléphoniques, en posant un certain nombre de questions orientées, en particulier sur les changements

survenus dans la production ou les exigences nouvelles formulées par les clients. Enfin, le travail a été complété par la visite de plusieurs sites. Treize entreprises ont finalement été retenues dans la région Alsace-Moselle, sachant qu'il en existe sûrement d'autres. Nous nous intéressons en effet à des secteurs d'activité concurrentiels et à un domaine potentiellement sujet d'incertitude. Certains, même au niveau de laboratoires universitaires, sont réticents à communiquer sur le sujet. Toutefois, ce panorama réduit est intéressant à observer. Sur les treize entreprises, sept Comités techniques nationaux (CTN) sont concernés. À la diversité des secteurs représentés, s'ajoute celle de la taille des entreprises. Pour quelques-unes, la manipulation de ces produits est liée à des développements récents, consécutifs à l'émergence d'une activité annexe qui tend à augmenter en volume. Pour d'autres, les pratiques sont plus anciennes.

Quelles informations avez-vous obtenues sur les nanomatériaux et les mesures de prévention adoptées ?

■ **C. O.-T.** Toutes les grandes familles rencontrées dans l'industrie chimique sont représentées : métaux, céramiques, polymères, composés carbonés... Les niveaux d'information observés sont très différents selon les entreprises, certaines n'étant, au moment de l'enquête, pas conscientes

Nanosynthèse Maîtriser l'exposition tout au I

d'utiliser des nanomatériaux. Leur matière première se présente parfois sous forme de poudre, parfois sous forme de liquide. Au niveau des quantités utilisées, la situation est également variable : de quelques grammes à des tonnages conséquents. Du fait de cette grande diversité, les mesures de prévention adoptées ne sont pas toujours adaptées au risque. Cette étude a toutefois permis de lancer une démarche de partenariat avec des professionnels qui, dans la grande majorité, sont demandeurs d'un accompagnement. L'objectif est aussi d'offrir au réseau prévention un outil de repérage qui puisse être utilisé en régions, en l'adaptant aux spécificités propres à chaque bassin d'emploi.

Quelles sont les perspectives de développement de cette offre de services ?

■ **C.O.-T.** L'amélioration de la connaissance des conditions d'élaboration et d'utilisation des nanomatériaux et la veille des situations d'exposition doivent se poursuivre. Ce travail se fera notamment grâce à une collaboration avec l'INRS, la multiplication des visites sur le terrain et la sensibilisation de l'ensemble des agents de la CRAM Alsace-Moselle. Une stratégie d'action se prépare : argumentaire, mesures de prévention, démarche d'accompagnement des entreprises concernées, formation et aide dans l'élaboration d'une démarche de prévention.

**Propos recueillis
par G. B.**

À l'Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis, dans le Haut-Rhin, une équipe se consacre depuis quelques années à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux massifs nanostructurés. Une activité récente autour de laquelle un ensemble de mesures visant à assurer la sécurité des opérateurs et la traçabilité du produit ont été mises en place.

Il n'est plus envisageable de synthétiser des poudres nanostructurées dans une salle de chimie classique. »

C'est en portant ce message et la nécessité de concevoir des espaces dédiés à la synthèse des nanomatériaux qu'Élodie Barraud, chef du groupe Élaboration et caractérisation des nanomatériaux (ECN), est arrivée il y a cinq ans à l'Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis (ISL). Situé dans le Haut-Rhin, la région des trois frontières (France, Suisse, Allemagne), l'établissement s'intéresse, entre autres activités, à la synthèse de matériaux pulvérulents nanométriques et à leur consolidation dans l'objectif d'en faire des objets massifs. Ces produits, qui ont vocation à répondre à des problématiques de défense nationale française et allemande, trouvent des applications diverses, notamment en balistique. « Sur le site, nous avons entrepris de faire avancer la sécurité au fur et à mesure de l'évolution de nos recherches sur ces activités », affirme Pierre Grunenwald, responsable Qualité-sécurité-environnement (QSE).

Le groupe ECN élabore des nanomatériaux sous formes divisées et massives. Dans le laboratoire, sept salariés travaillent à partir de métaux purs, de céramiques, d'oxydes métalliques... Les procédés utilisés sont issus de la métallurgie des poudres et associent par exemple le broyage mécanique haute énergie (ou mécanosynthèse) et la conso-

olidation par frittage. Deux salles maintenues en dépression d'air, à accès limité, ont été conçues spécifiquement pour le travail des poudres sèches d'un côté et celui des poudres humides de l'autre. À l'entrée, les techniciens passent par un sas où blouses, gants étanches et demi-masques jetables FFP3 sont à disposition. Ils n'accèdent aux salles que pour des opérations ponctuelles et ne doivent en aucun cas en sortir avec un équipement qui aurait été souillé.

Un confinement total

« Côté poudres sèches, l'essentiel du travail se fait dans une boîte à gants, le but étant de confiner les nanomatériaux fabriqués ou utilisés », assure Élodie Barraud. Le broyeur à billes le plus utilisé dans le laboratoire est à l'intérieur. Les jarres du broyeur sont remplies de poudres et billes qui sont ensuite mises en rotation. Au cours du procédé, les poudres subissent une répétition de chocs qui modifient leur état énergétique. Les pesées, le chargement des jarres, le broyage, le déchargement des poudres, le stockage sont circonscrits à l'intérieur de la boîte à gants, sous atmosphère d'argon. D'autres opérations ponctuelles peuvent avoir lieu sous hotte à flux laminaire. « Les temps de broyage sont variables, explique Florence Moitrier, ingénieur du groupe ECN, responsable des caractérisations microstructurales.

ong du procédé



© GAËL KERBAOL/INRS

Le travail des poudres nanométriques sèches est réalisé dans une boîte à gants.

Nous recherchons ensuite, grâce aux travaux de caractérisation, les propriétés induites. L'idée est de contrôler les tailles et morphologies pour donner une réactivité spécifique à la poudre. »

Les poudres activées énergétiquement présentant un risque d'autocombustion, l'ISL

a réfléchi, lors de la conception de la salle, aux matériaux utilisés pour les murs, le revêtement du sol et les peintures. Par ailleurs, l'accès se fait par des portes coupe-feu. En face, côté poudres humides, une opératrice effectue des manipulations sous sorbonne ou en utilisant une buse mobile d'aspiration qu'elle positionne en fonction de la tâche effectuée. Masque jetable et gants sont requis. En effet, si, dans la

mesure du possible, la manipulation des nanomatériaux a lieu sous forme de suspension liquide, certaines étapes nécessitent la manipulation de produits pulvérulents. « Au cours de mon travail, je dois purifier et laver les poudres préparées, explique Caroline Marlot, une étudiante préparant une thèse de doctorat. Elles sont ensuite séchées par lyophilisation. » En matière de protection collective, la question de la filtration se pose également. « Outre l'enceinte des procédés et l'installation d'une ventilation localisée, il est important de filtrer l'air des locaux dans lesquels des nanomatériaux sont fabriqués ou utilisés, précise Myriam Ricaud, ingénieur chimiste au département Expertise et conseil technique de l'INRS. Des études expérimentales récentes indiquent que la filtration des particules est possible à partir de 3 nanomètres. »

Assurer une traçabilité

Dans une salle adjacente, la consolidation des matériaux pulvérulents est réalisée avec une presse isostatique à chaud. Le produit fini se présente alors sous forme de petits cylindres soumis à des travaux d'usinage pour être étudiés structuralement et mécaniquement. « Nous avons créé un logigramme applicable à l'ensemble de l'ISL pour le suivi des produits nanostructurés de leur état divisé à leur état massif. Ainsi, chacun sait, au moment où il le reçoit, ce

qu'il manipule et les moyens de se protéger », poursuit Élodie Barraud, rappelant cependant que son laboratoire ne travaille que sur la synthèse de matériaux massifs. « Une trentaine de personnes étant potentiellement en contact avec nos produits, une traçabilité s'impose. Toutefois, étant donné que nous fabriquons des matériaux massifs nanostructurés, le risque lié aux poudres nanométriques est strictement confiné au laboratoire », ajoute la responsable.

Aujourd'hui, les interrogations qui peuvent surgir concernent principalement le nettoyage, si des poudres sont renversées accidentellement dans la boîte à gants par exemple, et la gestion des déchets. Un nettoyage régulier des sols et surfaces de travail est indispensable. L'utilisation d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité et de linges humides est conseillée, celle de procédés risquant de remettre des particules en suspension (jet d'air, balais...) proscrite. « Pour finir, conditionnements, équipements de protection individuelle jetables, filtres... doivent être traités comme des déchets dangereux, soutient Gilbert Parmentier, contrôleur de sécurité à la CRAM Alsace-Moselle. L'incinération est recommandée dans la mesure où les déchets peuvent être détruits à haute température, ce qui n'est pas le cas à l'ISL. » Dans cette situation, l'établissement a la possibilité de s'orienter vers une solution d'enfouissement.

G. B.

Nanotubes de carbone

Le laboratoire à l'échelle des « nanos »

Au CEA Saclay, une équipe du groupe Édifices nanométriques travaille sur la synthèse et la mise en forme de nanotubes de carbone. Une activité pour laquelle des mesures organisationnelles strictes et le déploiement d'équipements de protection collective et individuelle adaptés permettent d'éviter toute dispersion de produits pulvérulents et donc l'exposition des chercheurs.

Au CEA Saclay, la stratégie est claire : elle consiste, tout d'abord, à éviter tout contact avec des aérosols nanométriques. Pour une protection optimale, les élastiques du masque doivent passer au-dessus des oreilles.

Nos équipes sont liées par les aspects relatifs à la synthèse de nano-objets, à l'étude de leurs propriétés et à l'élaboration de nanomatériaux fonctionnalisés mais également par des préoccupations sur l'impact de ces produits sur la santé et l'environnement. » Au sein du groupe Édifices nanométriques du CEA Saclay, dans l'Essonne, Martine Mayne-

matériaux nanoporeux, en vue de réaliser des capteurs chimiques de polluants », explique-t-elle. Une cinquantaine de personnes y travaillent. Dès le lancement de l'activité synthèse de nano-objets dans les années 1980, des mesures de protection individuelles et collectives ont été adoptées. Depuis, le groupe ne cesse d'améliorer l'ergonomie du laboratoire

l'équipe "pyrolyse laser". Elle consiste d'abord à éviter tout contact avec des aérosols. La complexité réside néanmoins dans la gestion des risques multiples, liés par exemple à l'utilisation d'un laser de forte puissance, de gaz toxiques ou dangereux et d'autres produits chimiques... Au milieu de ces préoccupations croisées, le risque lié aux nanomatériaux pendant leur synthèse reste



L'hermite est responsable de l'équipe « nanotubes de carbone ». « Le groupe, dirigé par Cécile Reynaud, est structuré autour de quatre projets : nanoparticules élaborées par pyrolyse laser, nanotubes de carbone préparés par CVD (dépôt chimique en phase vapeur), nanocomposites synthétisés à base de nanoparticules fonctionnalisées et

pour limiter les risques de dissémination des nanomatériaux. Pour répondre aux questions de société sur les risques associés, il s'est également investi dans l'étude des effets toxicologiques des nano-objets.

« La stratégie en termes d'exposition aux nanomatériaux est claire, affirme Olivier Sublemontier, chargé de

relativement confiné, sauf situation accidentelle qu'il faut prévenir. » Les activités de synthèse, récupération et mise en forme de nanotubes de carbones ont débuté à Saclay en 2001. Ces matériaux, qui suscitent un intérêt croissant pour leurs propriétés (mécaniques, électriques, optiques...), ont fait l'objet en 2009 d'un avis émis par

le Haut Conseil de la santé publique (HCSP). S'appuyant sur deux études récentes, l'avis stipule qu'ils pourraient présenter « un danger cancérigène potentiel » comparable à celui induit par l'amiante inhalée, tout en suggérant des recherches complémentaires.

Délimiter les périmètres « sensibles »

Au CEA Saclay, le procédé de synthèse des nanotubes de carbone consiste à décomposer à haute température (environ 850 °C) un aérosol contenant une source de carbone (ici un hydrocarbure liquide) et un précurseur métallique (ferrocène) donnant naissance à des particules catalytiques nécessaires à la croissance des nanotubes. Cette méthode permet d'obtenir des nanotubes de carbone alignés, quasiment exempts de sous-produits et dont la longueur est contrôlable dans une large gamme. L'opération, qui a lieu sous sorbonne, est réalisée en atmosphère contrôlée d'argon. Les nanotubes générés poussent en « épi » sur les parois du réacteur ou sur un substrat (silicium, quartz, fibre de carbone...). « Nous récupérons des nanotubes de carbone multifeuillets de 20 µm à 6 mm de longueur et de 20 à 50 nm de diamètre, explique Mathieu Pinault, chercheur au sein de l'équipe. Pour l'étude de certaines propriétés, comme les études toxicologiques de bio-

distribution dans les organes, les nanotubes sont mis en suspension dans un liquide puis dispersés par un traitement aux ultrasons. Pour d'autres applications (notamment l'étude des propriétés électriques ou thermiques), la mise en forme consiste à les intégrer dans une matrice polymère afin d'en faire un matériau compact d'une centaine de µm à 1 mm d'épaisseur. »

Les matériaux sont gérés et manipulés comme tout produit chimique. Pour la récupération des nanotubes de carbone, les opérateurs sont équipés de masques jetables (pièces faciales filtrantes



Les opérations de synthèse et de collecte des nanotubes de carbone ont lieu sous une sorbonne.

FFP3), gants, manchettes, blouses et lunettes. « Une fois le four refroidi, je prélève le réacteur en quartz dont je mets les extrémités dans du papier aluminium, le temps du déplacement de la sorbonne de synthèse vers la sorbonne

Les nanotubes de carbone multifeuillets générés mesurent de 20 µm à 6 mm de longueur pour 20 à 50 nm de diamètre.



voisine. Je récupère ensuite les nanotubes en grattant l'intérieur de la pièce avec une spatule, explique Stéphanie Patel, l'une des doctorantes du laboratoire. Pour cette opération,

nous nous équipons notamment de manchettes afin d'éviter que les produits ne s'insèrent dans la blouse. Bientôt, des blouses jetables seront mises à disposition, blouses que nous mettrons ensuite dans cette poubelle, dédiée spécifiquement aux déchets "nano". » À Saclay, si la filière d'évacuation et de traitement des déchets associe les nano-

matériaux à des produits chimiques « classiques », les équipes s'organisent déjà pour ne pas déplacer la pollution au sein des laboratoires.

La recherche : un monde en perpétuel mouvement

« Nous avons peu de manipulations directes de poudres, précise Martine Mayne-L'hermite. Les problématiques de synthèse, collecte et mise en forme sont bien cernées. En revanche, il faut se montrer particulièrement vigilant au cours des étapes de caractérisation, où le même type de confinement ne peut être adopté. » Les échantillons destinés à l'observation au microscope électronique à balayage, à l'analyse thermogravimétrique ou à la mesure de la surface spécifique sont pesés et préparés sous sorbonne, puis déplacés jusqu'au lieu de caractérisation. Les quantités manipulées dans ce cadre sont certes faibles (milligrammes), mais il s'agit bien de poudres susceptibles de se disperser. Les mesures organisationnelles visant à circonscrire les déplacements et l'utilisation d'équipements de protection individuelle constituent dans ce cas les moyens les plus efficaces pour limiter l'exposition. Entre les différentes étapes, les flacons contenant les nanomatériaux sont entreposés dans une armoire ventilée, acquise par le laboratoire au début de l'année.

« On centralise ce dont on a besoin à proximité des lieux

La mise en forme des nanomatériaux varie en fonction des applications recherchées.

de manipulation en évitant de transporter des équipements souillés ou d'aller par exemple chercher du papier essuie-tout dans la zone de synthèse alors que l'on fait de la chimie dans le laboratoire voisin », poursuit Alexandre Brouzes, un des jeunes chercheurs de l'équipe. Travaillant pour sa part sur la partie mise en forme, il récupère des tapis de nanotubes qui ont poussé sur un substrat de quartz. « Après purification par traitement thermique, j'ajoute une résine polymère et place le tout à l'étuve où, au bout de quelques heures, un composite polymère/nanotubes de carbone se forme. Cette membrane, affinée par polissage mécanique, pourra par exemple être utilisée pour la filtration de fluides », explique-t-il. Autre type de mise en forme : déposer une goutte de solution contenant des nanotubes de carbone sur une plaque munie d'électrodes. En appliquant un courant, les nanotubes s'alignent. On forme ainsi des capteurs qui seront utilisés pour la détection de polluants chimiques.

Intégrer la prévention dans les projets

Dominique Porterat, ingénieur hygiène et sécurité, fait partie du groupe Édifices nanométriques. Régulièrement, il passe dans les laboratoires et évoque les conditions de travail avec les équipes. « C'est un travail d'échanges plus que de contrôle, précise-t-il. Les chercheurs viennent fré-



quemment me voir pour parler de la façon d'éviter toute dissémination de produits pulvérolents lors des manipulations. La mise à disposition de blouses jetables est d'ailleurs née de ces échanges. » Chaque nouvel arrivant dans le groupe est formé par un tuteur au poste de travail. Tous suivent par ailleurs un stage de sécurité classique dans lequel les risques liés aux nanomatériaux sont discutés. « Comme beaucoup de chercheurs, ils s'inquiètent peu, mais la conscience du risque est bien là, affirme le Dr Michelle Aubertin, médecin du travail. Le monde de la recherche évolue vite et les nanomatériaux fabriqués varient en taille et en composition chimique. Lors de la visite annuelle, j'aborde systématiquement les nanomatériaux manipulés, les procédés développés et les quantités mises en jeu afin d'assurer une traçabilité des expositions. Dans l'état actuel des connaissances, en dehors de la traçabilité des expositions dans le dossier médical, il n'y a aucune

recommandation médicale particulière. Je surveille particulièrement la sphère pulmonaire par la réalisation d'une spirométrie systématique à l'embauche. »

Les progrès réalisés en termes de recherche sur les nanomatériaux font qu'il devient possible aujourd'hui d'effectuer des mesurages de quantité de nano-objets disséminés aux postes de travail. Ces mesures seront prochainement effectuées dans les locaux du groupe. L'expérience acquise de l'organisation du travail telle qu'elle a été mise en place dans le groupe en fonction des contraintes liées à la configuration des locaux sera mise à profit pour la conception de locaux neufs. Une nouvelle installation est en effet prévue dans le cadre du programme Nano-Innov, un plan national en faveur des nanotechnologies doté de 70 M€ de budget, destiné à mutualiser les compétences et reposant, entre autres, sur la création de centres d'intégration des nanotechnologies à Grenoble,

Saclay et Toulouse. « En intervenant en amont, nous avons la possibilité de travailler sur l'ergonomie et la cohésion du laboratoire en organisant les espaces de la façon la plus rationnelle possible, explique Dominique Porterat. Nous avons notamment prévu d'associer un laboratoire de synthèse à un laboratoire de chimie (mise en forme) pour limiter les déplacements. »

Pour le seul groupe Édifices nanométriques, le nouveau bâtiment devrait comprendre 50 sorbonnes, équipées chacune de filtres à air à très haute efficacité (filtres HEPA de classe H14), et d'un réseau de ventilation centralisé. Par ailleurs, un nouveau projet mené en partenariat avec l'industrie aéronautique, pour lequel l'opération de synthèse consiste à générer des nanotubes de carbone sur des grandes surfaces grâce à un réacteur pilote plus volumineux, a également été mis en place dans une salle de synthèse dédiée.

G. B.

Utilisation de nanoparticules

Allier prévention et productivité

Dans la formulation de ses colles, l'entreprise Collano utilise, en tant que charge, des nanoparticules de silice amorphe pyrogénée, indispensables notamment pour garantir une viscosité optimale du produit. Tout en recherchant activement une solution de substitution, l'entreprise a engagé une réflexion visant à limiter l'aérosolisation et la dissémination des nanoparticules dans l'atelier.

On peut manipuler des nanoparticules pendant des années... sans le savoir ! C'est ce qui est arrivé à l'entreprise Collano. À Marlenheim, dans le Bas-Rhin, cette PME spécialisée dans le développement, la fabrication et la vente d'adhésifs pour l'industrie emploie une trentaine de salariés. Depuis 2003, de la silice pyrogénée sous forme nanométrique est utilisée au sein de son atelier pour la fabrication de colles condi-

tionnées en petits emballages. Une production moyenne évaluée à 500 tonnes par an. « La problématique d'utilisation des poudres se pose globalement au niveau du groupe et de ses cinq unités de production, explique Bernard Lux, directeur de l'usine. Lorsque nous avons lancé cette fabrication, un problème de poussières a été identifié. Nous avons donc installé une aspiration à la source et mis à disposition des équipements de protection

individuelle adaptés : masque complet, blouse jetable, gants, manchettes. Une réflexion sur le process industriel a également été initiée, avant même d'identifier que nous étions en présence de nanoparticules. À l'époque, nous parlions de produit pulvérulent de faible densité. » La silice pyrogénée est utilisée comme agent épaississant de la colle, qui acquiert, grâce à elle, la viscosité et la rhéologie souhaitées. Les nanoparticules manipulées ont une taille d'environ 15 nanomètres. Elles sont très pulvérulentes et forment, dès l'ouverture des sacs de conditionnement, des aérosols qui se dispersent très aisément et sédimentent extrêmement lentement.

La protection au cœur du processus

Au cœur de l'atelier trône le réacteur : la machine « multimix », qui comprend une turbine centrale et une pale racleuse. La matière de départ est un pré-polymère polyuréthane dans lequel des additifs, charges et colorants, sont ajoutés. Thierry Haaser, l'un des préparateurs, se met en place : il porte blouse jetable, demi-masque équipé de filtres anti-aérosols, lunettes et doubles gants. Pour éviter l'insertion de poudres au niveau des manches, il s'équipe également de manchettes. « J'introduis le produit dans la colle en ouvrant le sac et en le vidant dans le réacteur par le haut », explique-t-il. Un



La machine multimix, qui comprend une turbine centrale et une pale racleuse, est nettoyée entre chaque préparation.

© GAËL KERBAOL/INRS

De Chimistra à Collano

En mars 1969, une petite entreprise familiale qui se spécialise dans un premier temps dans la fabrication de produits solvantés puis celle de produits en phase aqueuse est créée à Marlenheim. Chimistra – c'est son nom – est rachetée en 1999 par un groupe suisse et devient Collano quelques années plus tard. Le site, qui comprend aujourd'hui 32 personnes, est l'une des cinq usines du groupe. Les autres sont situées en Allemagne et en Suisse. L'activité de Collano est consacrée au développement, à la fabrication et à la vente d'adhésifs pour les marchés industriels. Les technologies proposées à la clientèle sont les colles aqueuses, solvantées, réactives, thermofusibles, et les films thermoplastiques.

bras d'aspiration amovible est positionné au-dessus du nuage de poussières qui se forme immédiatement. « Juste derrière, j'ajoute un sac de charge plus lourde pour entraîner la silice vers le bas dans le vortex », poursuit l'opérateur. Une solution qui ne règle pas totalement le problème de manipulation des poudres, mais qui reste la meilleure que l'entreprise ait trouvée à ce jour.

De 10 à 30 kg de silice pyrogénée sont utilisés pour chaque formulation. Un cycle complet prend environ trois heures, l'opération étant répétée quatre fois par jour, pour une consommation de silice pyro-

génée estimée à 20 tonnes par an. Le nombre de sacs requis par formulation varie en fonction du produit préparé. Sur le mur qui fait face au réacteur, des fiches de sécurité simplifiées regroupent les matières utilisées et leurs caractéristiques : comment les manipuler, quels sont leurs dangers, que faire en cas d'accident...

« Les questions relatives à la santé au travail se sont multipliées ces dernières années. Cette prise de conscience que nous observons au quotidien s'accompagne du respect des bonnes pratiques de travail et notamment du port systématique des équipements de protection individuelle. C'est désormais un réflexe, estime Corinne Jeannot, ingénieur chimiste et responsable qualité de l'usine. Le travail de sensibilisation que nous effectuons, avec le soutien actif du médecin du travail, a porté ses fruits. » Pour autant, Collano ne renonce pas à améliorer les conditions d'utilisation du produit.

Faire évoluer le process

Diverses techniques ont déjà été testées comme l'aspiration par le vide dans la cuve ou encore le pompage par une pompe à membranes. Si ces systèmes permettent d'éviter partiellement la manipulation des silices pyrogénées, ils sont inefficaces en termes de pro-

Dès l'ouverture du sac contenant la silice pyrogénée, un nuage blanc se forme. L'aspiration est assurée par un bras amovible.

ductivité, le vortex de la cuve ne suffisant pas à entraîner rapidement dans la masse du produit ces particules très pulvérulentes. Les temps de production sont donc rallongés. La solution idéale consisterait à introduire les matières dans la cuve de façon totalement automatique, tout en maîtrisant l'incorporation de ces poudres dans la masse à épaissir. Malheureusement, les équipements sont coûteux et, compte tenu de la diversité des grades de silice pyrogénée utilisés (chacune étant adaptée à un type précis de formulation), l'automatisation est difficile à imaginer.

« On s'oriente pour le moment vers une solution de modification de l'outil utilisant un mélangeur mieux adapté. Il s'agit d'une introduction semi-automatique par aspiration ou pompage préservant l'opérateur et améliorant la productivité, reprend Bernard Lux. C'est l'option privilégiée pour le futur réacteur, qui sera donc équipé de moyens adéquats pour favoriser le gavage des turbines. » Le prochain réacteur sera donc équipé d'une turbine, capable d'agiter la cuve fermée à différentes hauteurs, en modifiant le vortex en fonction de la viscosité de la colle. Parallèlement, des recherches sont toujours menées pour substituer la silice pyrogénée. Néanmoins, à ce jour, sa suppression pure et simple ne peut être envisagée sans perdre les caractéristiques techniques du produit actuel.

G. B.



© GAËL KERBAOL / INRS

Normalisation

Les nanos à l'heure de l'ISO

Benoît Croguennec est le secrétaire de la commission X 457 à l'Afnor⁽¹⁾, chargé de coordonner les travaux de normalisation pour l'organisme français, en lien avec les instances de normalisation internationales (ISO, CEN).

Les propriétés d'une substance peuvent être différentes à l'échelle macroscopique, microscopique ou nanoscopique.



Travail & Sécurité. Où et quand ont commencé les travaux de normalisation sur les nanomatériaux ?

■ **Benoît Croguennec, secrétaire de la commission X457 à l'Afnor.** En décembre 2003, la Chine a mis en place un *united working group* et, dès décembre 2004, a publié sept normes nationales sur les nanomatériaux. Le Royaume-Uni a créé un comité de normalisation en 2004, suivi par les États-Unis (ASTM) en 2005. En 2005 également, l'Afnor a lancé le comité X 457. Les instances européenne (CEN TC 352) et internationale (ISO TC 229, ISO CEI 113) ont suivi de près. Aujourd'hui, l'essentiel des travaux de normalisation est réalisé à l'ISO, où siègent des représentants des organismes nationaux et du CEN. L'objectif est d'aboutir à des documents rassemblant le plus large consensus possible. Les futurs documents normatifs ISO pourront également être adoptés par le CEN (EN ISO) et *vice versa*. Ils pourront ensuite être déclinés aux niveaux nationaux (NF EN ISO...)⁽²⁾. La déclinaison au plan national d'un document normatif du CEN est obligatoire dans le cas où celui-ci bénéficie du statut de norme.

Sur quels sujets travaillent les normalisateurs au niveau international ?

■ **B. C.** Quatre groupes de travail ont été constitués

à l'ISO. Le premier (JWG 1, pour *joint working group*), dont le secrétariat est assuré par les Canadiens, s'occupe de la terminologie et de la nomenclature. Ces travaux sont indispensables pour l'acquisition d'un vocabulaire commun en ce qui concerne les nanomatériaux. Le Japon assure le secrétariat du second groupe (JWG 2), en charge des mesures et de la caractérisation. Les travaux du JWG 3, sous la responsabilité des États-Unis, intéressent directement les acteurs de la prévention, puisque ce groupe est chargé des aspects concernant la santé, la sécurité et l'environnement en lien avec l'exploitation, l'utilisation et la production de « nanos ». Enfin, la Chine coordonne les travaux du JWG 4, sur les spécifications des nanomatériaux. Ce groupe s'intéresse actuellement aux spécifications de plusieurs produits : nanodioxyde de titane et nanocarbonate de calcium.

Sur quelles avancées possibles en matière de santé et de sécurité des salariés peuvent déboucher ces travaux ?

■ **B. C.** Tout d'abord, nous pourrions déboucher sur une liste de paramètres physico-chimiques des nanomatériaux à caractériser, en vue de réaliser des futurs tests de toxicité. Il est maintenant acquis que les propriétés (toxicologiques, physicochimiques, environnementales) d'une substance ne sont pas nécessairement équivalentes, selon que l'on se place à une échelle macro-

scopique, microscopique ou nanoscopique. Les études à mener sont donc considérables. En l'absence de données complètes concernant la toxicité des nanomatériaux et l'exposition professionnelle, des travaux sont en cours et pourraient déboucher sur un dispositif d'évaluation et de maîtrise des risques par la méthode dite de *control banding* adaptée aux nanomatériaux⁽³⁾. Enfin, nous travaillons d'ores et déjà sur la notion de « comportements nanoresponsables » pour la mise sur le marché d'applications issues des nanotechnologies. Cette chaîne de responsabilité couvrirait l'ensemble des personnes susceptibles d'être exposées aux nanomatériaux, de leur fabrication jusqu'à leur utilisation finale.

1. Afnor : Association française de normalisation, www.afnor.org. CEN : Comité européen de normalisation, www.cen.eu. ISO : Organisation internationale de normalisation, www.iso.org. CEI : Commission électrotechnique internationale, www.iec.ch. TC : *technical committee* (comité technique); WG : *working group* (groupe de travail).

2. Lire : « Textes normatifs, des outils pour une meilleure prévention ». *Travail & Sécurité*, n° 696 juin 2009, pp. 20-34. Téléchargeable sur www.travail-et-securite.fr.

3. Le *control banding* est un instrument qui tient compte des données techniques et scientifiques existantes et fait un certain nombre d'hypothèses, normalement prudentes, sur les informations requises mais non disponibles afin de produire une évaluation qualitative (ou semi-quantitative) des risques. Lire notamment : *Méthodologie d'évaluation simplifiée du risque chimique : un outil d'aide à la décision*, ND 2233 (INRS), *Évaluation du risque chimique. Hiérarchisation des « risques potentiels »*, ND 2121 (INRS), téléchargeables sur www.inrs.fr.

Propos recueillis par A. B.

Évaluation des risques

Une approche méthodologique

Le groupe Rhodia adapte au cas des nanomatériaux ses procédures internes sur la gestion des risques au poste de travail, réajustant son positionnement au fur et à mesure de l'évolution des connaissances. Une approche méthodologique formalisée fin 2008 dans un guide qui permet, au niveau de l'ensemble des sites du groupe, de gérer les incertitudes associées à ces nouveaux produits chimiques.

Les nanomatériaux sont avant tout des agents chimiques qui prennent de nouvelles formes et dont le danger n'est pas toujours caractérisé », affirme Françoise Marcenac, responsable hygiène industrielle basée sur l'un des sites de Saint-Fons (Rhône) du groupe Rhodia. L'industriel, qui développe plusieurs programmes de recherche et développement mettant en œuvre des nanomatériaux, se penche depuis des années sur les problématiques associées à ces activités, en particulier la gestion de l'incertitude et la traçabilité des substances utilisées. Mettant à profit son expertise en matière de gestion des risques chimiques – en particulier celle des risques associés aux agents CMR – et la transposant au cas des nanomatériaux, Rhodia a formalisé un guide applicable à l'ensemble de ses sites industriels et ses pôles recherche et développement. Ce document, déployé début 2009, définit des exigences minimales

concernant la manipulation de nanomatériaux, en termes de santé et de sécurité, et présente la démarche recommandée pour évaluer les risques d'exposition professionnelle à ces produits ainsi que les mesures de prévention à appliquer. Un travail dont la poursuite ne peut se passer d'un processus itératif d'évaluation des risques, mené au cas par cas et impliquant des équipes pluridisciplinaires.

« Pour l'évaluation et la gestion des risques, nous essayons actuellement d'adapter l'approche dite de control banding (NDLR : voir également l'article sur la normalisation, page 33) aux cas des nanomatériaux », poursuit Françoise Marcenac. Cette approche permet de définir des priorités dans un plan d'action de gestion des risques. Elle est particulièrement indiquée lorsque les données sur le danger sont limitées ou incomplètes. Le risque est apprécié au travers d'une comparaison entre le niveau de danger du produit en jeu, déterminé sur la base

des connaissances disponibles à la date, et le niveau de protection apporté par l'installation. « Par ailleurs, une fois par an, lors des visites de CHSCT, les postes de travail sont passés au crible de façon à vérifier notamment que les préconisations en termes de santé et de sécurité sont appliquées », explique Philippe Jost, directeur de recherche pour les activités « synthèses minérales ».

La construction d'une traçabilité

« Dans le cadre des nanomatériaux, une démarche volontaire vise à recenser les équipes travaillant avec ces produits, poursuit Christian Herviou, responsable sécurité sur le site d'Aubervilliers (Seine-Saint-Denis). Pour un produit donné, il s'agit de lister les connaissances physicochimiques du matériau à l'échelle nanométrique, de déterminer son profil toxicologique, d'évaluer les pratiques de travail et les expositions potentielles au poste de travail afin de proposer, si nécessaire, des actions d'amélioration. » Des données qui font l'objet d'une réévaluation continue, les actions préconisées évoluant au gré des connaissances acquises. De cette façon, Rhodia construit une traçabilité permettant de justifier *a posteriori* des connaissances à une date donnée et des stratégies de gestion de risque retenues en conséquence. Objectif : maintenir l'exposition au niveau le plus bas possible, en posant en premier lieu la question de la

La maîtrise du risque repose sur le choix du procédé : ici, la synthèse a lieu en phase liquide.





Après un temps de chauffe et d'agitation, le produit décante et le réacteur est vidangé.

de surface des particules), la composition chimique (par diffraction des rayons X), la taille (par granulométrie laser)... Lors de la préparation des flacons, si quelques gouttes de solution sont accidentellement renversées, le liquide est épongé avec un papier essuie-tout, éliminé comme tout autre déchet chimique classique.

En revanche, si des poudres doivent être élaborées et manipulées – suite à un passage à l'étuve notamment – et sont par la suite renversées, un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité (classe H 14) est à disposition dans le laboratoire. « La maintenance de l'appareil (récupération du filtre, changement de sac) est gérée par une personne du service hygiène-sécurité-environnement. Il s'agit d'une opération particulièrement exposante qui a fait l'objet d'une fiche de bonnes pratiques qui doit être suivie scrupuleusement », souligne Christian Herviou. Dans le laboratoire, une ou deux synthèses ont lieu chaque semaine. L'ensemble des paramètres est actuellement contrôlé en vue d'une industrialisation prévue à la fin de l'année. Une usine cible localisée en Asie prépare actuellement des lots pilotes. Pour Rhodia, l'enjeu sera de dupliquer les règles de prévention appliquées dans le cadre de travaux de synthèse de laboratoire à un développement industriel et à la production de tonnages importants.

G. B.

substitution, celle du produit ou celle du procédé, en évitant par exemple la manipulation des poudres sèches et en favorisant la production sous forme humide. Les mesures techniques de protection collective, des mesures organisationnelles et, en dernier recours, l'utilisation d'équipements de protection individuelle, complètent la stratégie de maîtrise des risques.

Sur le site d'Aubervilliers, un projet vise à développer un produit utilisé comme agent de polissage dans le domaine de la microélectronique. La stratégie de prévention retenue, dans le cadre de la fabrication de ce produit, en l'occurrence de l'oxyde de cérium à l'échelle nanométrique, suit la ligne générale du groupe. Ici, la maîtrise du risque repose essentiellement sur le choix du procédé. « Notre client souhaitant que le produit se présente sous forme aqueuse, la synthèse est directement réalisée en milieu liquide, témoigne Lauriane d'Alençon, ingénieur de recherche en synthèse

minérale. Par ailleurs, le produit est caractérisé dans son état liquide, toute procédure de séchage risquant d'entraîner des modifications de ses propriétés. » Pour élaborer l'agent de polissage, un sel de cérium est dissous dans un milieu aqueux puis précipité avec une base dans un réacteur placé sous sorbonne. Après un temps de chauffe et d'agitation de quelques heures, le produit décante et le réacteur est vidangé.

Perpétuer les bonnes pratiques

« Nous obtenons ainsi une suspension de particules d'oxyde de cérium bien cristallisées et calibrées. La principale difficulté étant d'obtenir des particules d'une taille bien définie pour l'application envisagée, en l'occurrence 60 nm, et non agglomérées », poursuit Lauriane d'Alençon. Il aura fallu plusieurs années de recherche, en jouant sur les temps de chauffe et d'agitation, pour obtenir une telle homogénéité de particules. Au-dessus de la

sorbbonne, la fiche de poste rend compte de l'évaluation des risques conduite par le laboratoire, des bonnes pratiques de travail à appliquer... et des équipements à porter : gants, blouse, lunettes. « Lors du nettoyage du réacteur, je mets également une visière pour prévenir le risque éventuel de projections », précise Anne-Marie Destrem, technicienne dans le laboratoire.

Tous les mois, elle renseigne une base de données où sont répertoriés les produits chimiques manipulés ainsi que les quantités mises en œuvre. Un programme de surveillance médicale adapté est défini en fonction de ces informations. En sortant les contenants de la sorbonne, elle appose une étiquette autocollante élaborée en interne mentionnant : « Attention, présence de nanomatériaux ». Ainsi, lorsqu'un produit part en analyse, chacun sait exactement ce qu'il récupère et ce qu'il manipule. Plusieurs caractéristiques physicochimiques de produits sont étudiées : le potentiel zêta (charge

Études

L'INRS multiplie les axes de recherche

Dans le cadre d'un programme Nano 2009-2012, l'INRS a lancé de nombreux travaux de recherche. Toxicologie, métrologie, études de filières, évaluation des équipements de protection collective et individuelle, sociologie... Plusieurs laboratoires sont mobilisés. Quelques exemples.

■ **Comparaison des effets cytotoxiques et génotoxiques de particules d'oxydes métalliques sous leur formes micro et nanoparticulaires.**

Cette étude a consisté à rechercher les effets cytotoxiques et génotoxiques *in vitro* de particules de dioxydes de titane (TiO_2) et d'oxydes de fer (Fe_3O_4 et Fe_2O_3) de tailles nano- et micrométriques sur des cultures de cellules d'embryons de hamster syrien. Elle témoigne d'un effet cytotoxique accru des nanoparticules d'oxydes métal-

liques par rapport à des particules micrométriques de mêmes composition et structure chimique et apporte de nouvelles données toxicologiques sur les nanoparticules de TiO_2 et d'oxydes de fer. D'autres recherches sont toutefois nécessaires pour confirmer ou infirmer l'effet taille des nanoparticules.



© GAËL KERBAOL/INRS

Caractérisation des expositions Harmoniser les approches

Chercheur au département Métrologie des polluants de l'INRS, Olivier Witschger fait l'inventaire des besoins qui s'expriment en matière de caractérisation des expositions professionnelles. Témoignage.

Travail & Sécurité. Quels sont les moyens à disposition en matière de métrologie ?

■ **Olivier Witschger, chercheur à l'INRS.** Nous avons actuellement un parc instrumental grâce auquel il est possible d'aller très loin dans la caractérisation de nanoparticules sous forme d'aérosols. Toutefois, les instruments disponibles sur le marché n'ont pas été développés pour des applications de mesure d'exposition et ne sont pas simples à transporter, ni à mettre en œuvre. Des besoins sont identifiés : étudier les performances de ces instruments, améliorer les outils d'interprétation des données, caractériser la capacité des nanomatériaux à émettre des nanoparticules dans l'air ou encore

développer une nouvelle instrumentation permettant de détecter des quantités infimes de nanoparticules ou d'évaluer de nouveaux paramètres susceptibles d'être liés à la toxicité, comme par exemple la réactivité de surface. Enfin, nous devons rapidement travailler sur des stratégies de mesure.

Est-ce à dire que les stratégies actuelles sont remises en cause ?

■ **O. W.** Certains aspects doivent évoluer. Une approche harmonisée semble nécessaire pour pouvoir regrouper les données produites, les mettre en regard de scénarios d'exposition et mutualiser les pratiques au niveau international. Actuellement, il n'y a pas de consensus sur les paramètres à mesurer. La méthode traditionnelle, qui repose sur la connaissance de la composition chimique et de la masse, est clairement remise en question. Doit-on s'orienter vers la mesure de la concentration en nombre ?

En surface ? Quelle gamme de taille faut-il considérer pour évaluer l'exposition ? Si l'on cherche à prendre en compte les particules susceptibles d'être inhalées, il est réducteur de ne s'intéresser qu'aux tailles inférieures à 100 nm. Cette valeur ne présente d'ailleurs aucune justification en termes d'effets sur la santé.

L'intégration de paramètres tels que la structure et la morphologie est également à discuter. À l'heure actuelle, tout le monde s'accorde sur la nécessité d'aller le plus loin possible dans la caractérisation de l'exposition, ce qui implique de disposer d'une instrumentation et d'un matériel d'analyse conséquents. Peu de publications font état d'une caractérisation complète au niveau des postes de travail. Pour avancer, la constitution d'équipes pluridisciplinaires permettant une interpénétration des approches paraît indispensable.

Propos recueillis
par G. B.

Outre des études sur les cellules, des recherches chez l'animal sont également menées à l'INRS, notamment par instillation intratrachéale. En vue de la réalisation d'études toxicologiques chez l'animal par inhalation, un laboratoire dédié à la génération de nano-aérosols est mis en place.

■ Enquête sur la fabrication et l'utilisation de nano-objets en France.

Une pré-enquête de filière portant sur la fabrication industrielle de nanopoudres a été menée en 2007. Ce travail se poursuit actuellement en collaboration avec la commission Nanotechnologies du CTN E et les CRAM. Il prévoit notamment de faire le point, dans trois secteurs d'activité (la chimie, la plasturgie et les peintures), sur les nano-objets produits et utilisés, les procédés et tonnages mis en œuvre et le nombre de salariés concernés. Un questionnaire a ainsi été élaboré puis envoyé à environ 1050 entreprises productrices ou utilisatrices de nano-objets dans ces trois secteurs d'activité.

■ **Expano : métrologie et caractérisation des expositions professionnelles.** L'INRS étudie les instruments de mesure commercialisés et développe en parallèle une instrumentation spécifique pour la caractérisation des expositions professionnelles dans le cadre du projet européen Nanodevice. Des campagnes de mesure sont

réalisées auprès d'entreprises ou laboratoires qui manipulent des nanoparticules (*lire l'entretien avec Olivier Witschger page précédente*).

■ Évaluation de l'efficacité de différents dispositifs de protection collective utilisés pour la manipulation de particules nanostructurées.

Cette étude, menée en partenariat avec l'IRSN, vise à élaborer une méthodologie pour réaliser une évaluation quantitative de l'efficacité des différents dispositifs de ventilation (sorbonnes de laboratoire, postes de sécurité pour particules nanostructurées, etc.) utilisés comme moyen de protection collective lors de la manipulation de nano-objets manufacturés.

■ Perception et évaluation des risques liés aux nano-objets : pour quelles perspectives de gestion ?

Ce travail doit rendre compte des approches d'évaluation et de gestion des risques en entreprise et identifier les manques et les dysfonctionnements des dispositifs actuels (*lire ci-contre*).

■ Participation à un groupe de travail piloté par l'Institut de recherche en santé publique (Iresp) visant à mettre en place, au niveau national, une étude épidémiologique concernant les personnes exposées aux nano-objets.

G. B.

Pratiques de prévention À la recherche de retours d'expériences

Une nouvelle étude vise à décrire la prévention et l'évaluation des risques liés aux nano-objets dans un panel d'entreprises. Au département Homme au Travail de l'INRS, Éric Drais, chercheur, fait le point.

Travail & Sécurité. Quelle est l'originalité de cette étude ?

■ **Éric Drais, chercheur à l'INRS.** Il s'agit d'observer concrètement les modes de prévention en entreprise et la gestion des risques professionnels en situation actuelle d'incertitude. Le principe et l'originalité de l'étude tiennent à la volonté de ne pas attendre des connaissances stabilisées pour en déduire des moyens de prévention, mais de partir des pratiques pour produire des connaissances sur la prévention des risques relatifs aux nanomatériaux. Ce travail, l'un des premiers projets français en sciences sociales sur les risques liés aux nanomatériaux, est mené en collaboration avec le laboratoire Pacte, une unité mixte de recherche du CNRS et de l'université de Grenoble. Il implique également une pluridisciplinarité au sein de l'INRS (épidémiologie, métrologie, etc.) et s'appuie sur les savoir-faire des CRAM. Cette double approche sciences de l'ingénieur/sciences sociales nous semble fondamentale pour observer les pratiques et les restituer au regard tant des risques perçus que ceux réels, vérifiés par des mesures d'exposition.

Comment sont sélectionnées les entreprises observées ?

■ **É. D.** Notre souhait est d'embrasser tout le cycle de vie des nanomatériaux, de la recherche au retraitement, en s'intéressant aux producteurs comme aux utilisateurs. L'objectif est qualitatif : observer différents types de structures (laboratoires, petites et grandes entreprises) mettant en œuvre différents nanomatériaux. Le recueil des données est prévu sur la période 2010-2011 : description des activités, expositions et pratiques de gestion de la santé-sécurité, identification des perceptions et représentations des risques, mise en place de recommandations. L'approche est descriptive et compréhensive, mais elle s'inscrit également dans le cadre d'une aide aux structures observées et d'un accompagnement à la prise de décision.

Propos recueillis
par G. B.